ÜBER DIE

SYNTHESE

VON

HOMOLOGEN DES ANTHRACENS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG IM BREISGAU

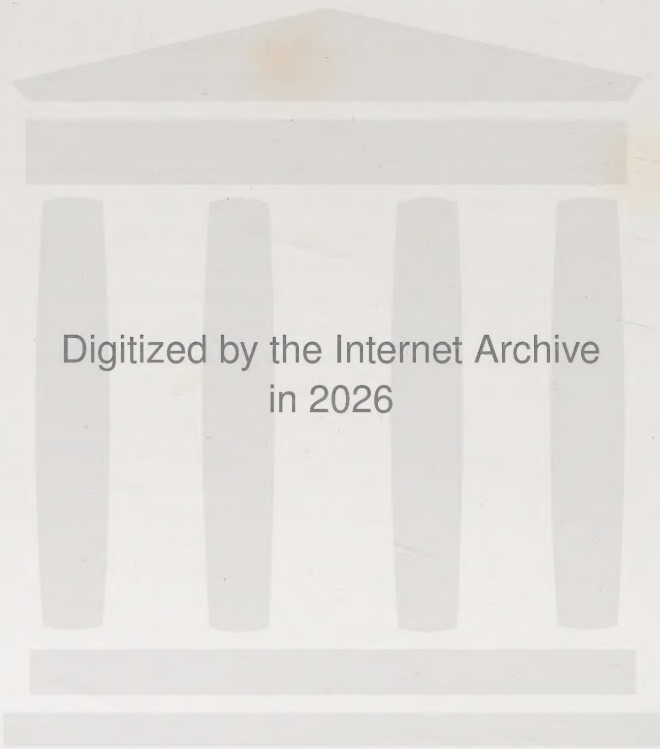
VORGELEGT VON

GEORG TOBIAS.

BERLIN, 1881.

A. W. SCHADE'S BUCHDRUCKEREI (L. SCHADE)

STALLSCHREIBERSTRASSE 45/46.

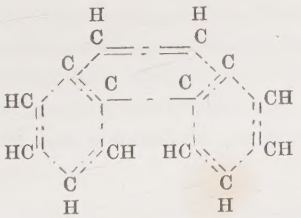

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0135

Die vorliegende Arbeit bildet eine Fortsetzung der „Reductionsversuche am Anthrachinon“ des Hrn. Prof. C. Liebermann [1]), mit dem gemeinsam auch bereits darüber referirt wurde [2]). Die gefundenen Thatsachen liefern einen Beitrag zur Kenntniss der Natur des Anthrachinons und Anthracens und führten zu einer bequemen Darstellungsweise sowohl der Homologen des kürzlich von H. v. Perger [3]) dargestellten Hydroanthranols, als derjenigen des Anthracens. Diese letzteren unterscheiden sich ihrer Constitution und ihren Eigenschaften nach wesentlich von dem bekannten Homologen des Anthracens, dem Methylanthracen, ihre Constitution stimmt aber sehr wahrscheinlich mit derjenigen des Phenylanthracens überein, welches A. Baeyer mit A. Schillinger darstellte und in der zweiten Abhandlung über die Verbindungen der Phtalsäure mit den Phenolen beschreibt. [4])

Um den Zusammenhang der nachfolgenden Untersuchung mit den bisherigen die Reduction des Anthrachinons behandelnden Arbeiten klar hervorzuheben, sei hier zunächst ein kurzer Ueberblick über diese Arbeiten gegeben.

In ihrer ausführlichen Abhandlung über Anthracen und die von diesem sich ableitenden Farbstoffe betrachten C. Gräbe und C. Liebermann [5]) die der folgenden Formel entsprechende Constitution des Anthracens als wahrscheinlich:



[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. XIII, 1596; s. ferner C. Liebermann, Ber. XIV, 452; C. L. u. L. Landshoff, daselbst 455 und C. L. u. Walder, daselbst 462.

[2]) Ebendaselbst XIV, 795.

[3]) Journ. f. prakt. Chem. N. F. 23, 137.

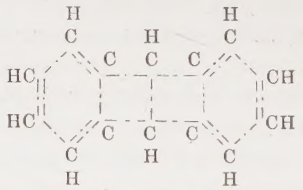
[4]) Ann. Chem. u. Pharm. 202, 61.

[5]) Daselbst Suppl. 7, 257.

Das Anthrachinon stünde zum Anthracen in derselben Beziehung wie das Chinon des Benzols zum Benzol. Ein Reductionsprodukt des Anthrachinons wurde erst später von denselben Forschern beim Schmelzen von Anthrachinon mit Kali, in besserer Ausbeute jedoch bei der Behandlung von Anthrachinon mit wässrigem Kali und Zinkstaub in der Kälte erhalten[1]); die Umwandlung des Anthrachinons ist quantitativ, wenn man das Gemisch einige Minuten auf 100° erwärmt. Die hierbei entstehende intensiv rothe Lösung, welche beim Schütteln mit Luft unter Rückbildung von Anthrachinon entfärbt wird und deren Auftreten schon von R. Böttger[2]) beobachtet, aber nicht richtig gedeutet worden war, enthält das Kalisalz einer Verbindung, die durch Säuren in grünlich gelben Flocken aus der alkalischen Lösung gefällt wird und auch in freiem Zustande an der Luft sehr leicht wieder in Anthrachinon übergeht. Gräbe und Liebermann vermutheten, dass dieser Körper der Formel $C_{14}H_8(OH)_2$ entspreche oder ein Gemisch dieser Verbindung mit einem dem Chinhydron analogen Produkt sei.

Dieselbe rothe Lösung entsteht nach A. Claus[3]) auch bei Behandlung des Anthrachinons mit Wasser und Natriumamalgam.

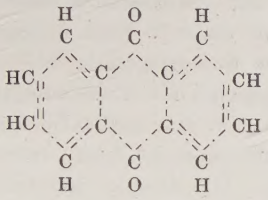
Weitere Untersuchungen von C. Gräbe[4]) und R. Fittig[5]) ergaben, dass die obige für das Anthracen angenommene Formel dem Phenanthren, dem Anthracen dagegen die folgende, ebenfalls zuerst von Gräbe und Liebermann aufgestellte, aber anfangs für weniger wahrscheinlich gehaltene Constitutionsformel zukomme:



Aus verschiedenen Synthesen des Anthrachinons und dessen Derivaten, so des Anthrachinons aus β-Benzoylbenzoësäure (Behr und van Dorp[6])), der glatten Bildung von Anthrachinonsulfosäure aus β-Benzoylbenzoësäure (C. Liebermann[7])), ferner aus der Synthese von Oxyanthrachinonen aus Phtalsäure und Phenolen (Baeyer und

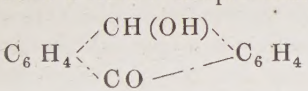
[1]) Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. III, 634.
[2]) Jahresber. d. phys. Ver. z. Frankfurt 1868—69; Journ. f. prakt. Chem. N. F. 2, 133.
[3]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. X, 926.
[4]) Ebendaselbst VI, 65.
[5]) Ebendaselbst VI, 167.
[6]) Ebendaselbst VII, 578.
[7]) Ebendaselbst VII, 805.

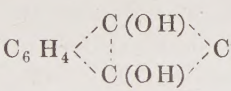
Caro [1])) ging hervor, dass das Anthrachinon nicht als eigentliches Chinon, sondern als ein Doppelketon der Formel



anzusehen ist. Dass die Mittelkohlenstoffgruppe im Anthracen und Anthrachinon in beide Benzolkerne in der Orthostellung eingreift, das Anthracen somit eine vollkommen symmetrische Structur besitzt, ist erst in neuerer Zeit durch die Synthese des Anthracens aus Orthobrombenzylbromid mittelst Natrium (C. L. Jackson und J. F. White [2])), insbesondere aber von H. v. Pechmann [3]) nachgewiesen worden, der bei der Oxydation eines Oxyanthrachinons, welches in demjenigem Benzolkern substituirt ist, der die betreffenden beiden Kohlenstoffatome nachgewiesenermassen in der Orthostellung enthält, ebenfalls Phtalsäure erhielt.

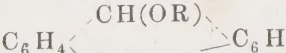
Eine Verbindung, die durch Hinzutreten von zwei Wasserstoffatomen zum Anthrachinon gebildet wird, kann nur einer der beiden folgenden Formeln entsprechen:





C. Liebermann [4]) suchte zunächst durch Einführung von Acetylgruppen in das sogenannte Anthrahydrochinon dessen Constitution zu erkennen. Die Analysen der erhaltenen Produkte liessen es jedoch zweifelhaft, ob man es mit Mono- oder Diacetylderivaten zu thun habe. Wahrscheinlich existiren beide, von denen aber namentlich die Diacetylverbindung leicht Acetyl verliert.

Sicherere Resultate gab die Einführung von Alkoholradikalen. Das beim Erwärmen von Anthrachinon mit Zinkstaub und wässrigem Alkali und Ausfällen der rothen Lösung mit Säuren erhaltene Produkt gab, in alkalischer Lösung mit Jodäthyl oder Jodamyl in Selterwasserflaschen mehrere Stunden im Wasserbade erwärmt, Verbindungen, in denen 1 Atom Wasserstoff des Anthrahydrochinons durch Alkyl vertreten ist, denen also nach Obigem die Formel

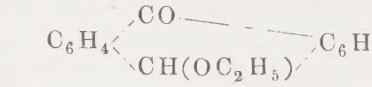


zukommen müsste.

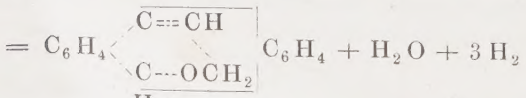
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. VII, 968.
[2]) Ebendaselbst XII, 1965.
[3]) Ebendaselbst XII, 2125.
[4]) Ebendaselbst XIII, 1596.

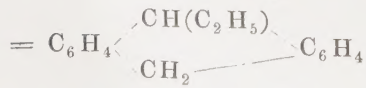
Das Aethyl-, wie das Amyloxanthranol sind im Gegensatz zum Anthrachinon sehr leicht löslich in Alkohol; das erstere, durch vorsichtigen Wasserzusatz zur alkoholischen Lösung in Krystallen gefällt, wird aus Ligroïn, dem etwas Benzol zugesetzt ist, in stark lichtbrechenden Nadeln vom Schmelzpunkte 107° erhalten. Es ist unlöslich in Alkali, giebt jedoch, mit Zinkstaub und Alkali unter Zusatz von etwas Alkohol gekocht, eine gelbe Lösung, die ein neues, schon durch den Luftsauerstoff wieder zu Aethyloxanthranol oxydirbares Reductionsproduct enthält. Das leichter krystallisirende Amyloxanthranol, durch Fällung der concentrirten Lösung in Benzol mittelst Petroleumäther in glänzenden, bei 125° schmelzenden Krystallen zu gewinnen, verhält sich im Uebrigen wie die Aethylverbindung.

Nicht recht vereinbar mit der oben angenommenen Constitution erschien das Verhalten dieser Alkyloxanthranole bei der Reduction mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor. Die Behandlung mit diesen Agentien lieferte sehr hochsiedende, bei gewöhnlicher Temperatur dickflüssige Oele, welche Zusammensetzung und Eigenschaften des Aethyl- bezw. Amylanthracenbihydrürs zeigten, bei der Destillation über Bimsstein in der Glühhitze Anthracen, bei anhaltender Oxydation mit rauchender Salpetersäure Anthrachinon lieferten. Auch die für das Amyloxanthranol näher untersuchte Condensation durch Schwefelsäure, die unter Wasser- und Wasserstoffabspaltung eine Verbindung der Formel $C_{19}H_{14}O$ liefert, welche im Uebrigen hier nicht besprochen werden soll, war bei obiger Auffassung des Amyloxanthranols nur schwer verständlich. Eine Erklärung für diese Reactionen suchte C. Liebermann zunächst darin, dass die Carbonyle des Anthrachinons die relative Stellung der Phtalsäurecarbonyle, die Orthostellung einnehmen und in Folge dessen die an diese Kohlenstoffatome angefügten Gruppen unter Wasseraustritt gegen einander reagirten. So wäre die Bildung von Aethylanthracenbihydrür aus Aethyloxanthranol in folgender Weise zu deuten:



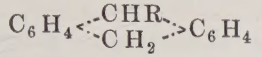
Aethyloxanthranol



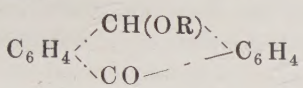


Aethylanthracenbihydrür.

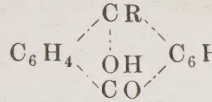
Die glatte Ueberführung der Alkylanthracenhydrüre



in die Alkyloxanthranole



durch gelinde Oxydation mittelst Chromsäure brachte C. Liebermann[1]) jedoch zu der Ueberzeugung, dass in den Alkyloxanthranolen selbst bereits das Alkyl direct an den Kohlenstoff gebunden sei, entsprechend der Formel



da ein Wiederzurückgehen des Alkyls an den Sauerstoff in einem der obigen Gleichung entgegengesetzten Sinne nicht wohl anzunehmen ist. Diese neue Anschauung führte ihn auch zu der Erkenntniss, dass die Alkyloxanthranole in eine Reihe gehören mit dem Phenyloxanthranol, zu welchem A. Baeyer auf längerem, unten noch zu besprechenden Wege von der Phtalsäure aus gelangte. Dass die Alkyloxanthranole noch eine Hydroxylgruppe enthalten, beweist auch ihr Verhalten gegen Phosphorpentachlorid, welches 1 Atom Chlor an Stelle der Hydroxylgruppe einführt. Diese Chloride zeigen eine dem ähnlich constituirten Triphenylmethanchlorid entprechende Beweglichkeit des Chloratoms.

Schwer erklärlich bleibt es, wie Liebermann hervorhebt, immerhin, warum bei der Einwirkung von Alkyljodür auf Anthrahydrochinonkalium das Radikal an den Kohlenstoff und nicht an den Sauerstoff tritt, wobei das völlige Verschwinden der Fähigkeit, sich in Alkali zu lösen, welche selbst die sauerstoffärmeren Anthranole noch besitzen, umsomehr auffallen müsse. Jedenfalls sei die Constitution der Alkaliverbindung des Anthrahydrochinons noch nicht genügend erkannt.[2])

Das von Liebermann und Walder[3]) dargestellte Isobutyloxanthranol ähnelt sehr dem Aethylderivat, das von Liebermann und Landshoff erhaltene Methyloxanthranol dagegen unterscheidet sich nicht unwesentlich von den Homologen durch die geringe Ausbeute, welche man bei seiner Darstellung erzielt, seine Schwerlöslichkeit in Alkohol, höheren Schmelzpunkt (187°) und die leichte Abspaltbarkeit der Methylgruppe, welche schon beim Erwärmen mit Jodwasserstoff-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XIV, 453.
[2]) S. übrigens die Anm. S. 21 und 22.
[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XIV, 462.

säure als Jodmethyl austritt. Auch gegen Phosphorpentachlorid reagirt Methyloxanthranol nicht.

Gelegentlich dieser Mittheilungen gaben Liebermann und Landshoff auch eine bequemere Darstellungsweise für das Amyloxanthranol an, wonach das Reductionsgemisch von 120 g mit Alkohol durchfeuchtetem Anthrachinon, 180 g Stangenkali, 250 g Zinkstaub und 5 l Wasser direct mit 100 g Amylbromid am aufsteigenden Kühler 12 Stunden gekocht wird. Nach dem Verjagen des überschüssigen Amylbromids und event. Regenerirung noch gelösten Anthrachinons filtrirt man, extrahirt den Niederschlag mit lauem Alkohol, fällt die alkoholische Lösung mit Wasser und erhält das bald erstarrende Produkt durch Aufnehmen in wenig Benzol und Fällen mit Petroleumäther krystallisirt.

Dies waren im Wesentlichen die Resultate, welche bez. der Reductionsprodukte des Anthrachinons vor Beginn dieser Arbeit erlangt worden waren. Es sei mir nun gestattet, auf die von mir gemeinsam mit Hrn. Prof. C. Liebermann ausgeführte Untersuchung selbst näher einzugehen.

Eine Operation zur Darstellung von Amyloxanthranol war aus rein praktischen Rücksichten in folgender Weise modificirt worden. Es wurden 120 g mit Alkohol durchfeuchtetes Anthrachinon mit 170 g Aetznatron, 250 g Zinkstaub und nur 1700 g Wasser und zwar, um sicher erst alles Anthrachinon in Lösung zu bringen, $1\frac{1}{2}$ — 2 Stunden vor Zusatz des Amylbromids am aufsteigenden Kühler stark gekocht; erst dann wurde Amylbromid (90 g) portionsweise zugesetzt und 8 Stunden lang weiter gekocht. Darauf wurde die rothe Lösung vom Niederschlag abgegossen, dieser zur Verjagung noch darin vorhandenen Amylbromids mit Wasser in einer Schale einige Zeit stark gekocht, dann filtrirt.

Dieser, noch viel Zinkstaub enthaltende Niederschlag war, mit Alkohol übergossen, über Sonntag stehen geblieben und wurde dann mit dem Alkohol aufgekocht, filtrirt und mit Alkohol erschöpft. Die alkoholische Lösung schied beim Erkalten ein Gemisch von Anthracen (s. unten) und Anthrachinon ab; das Filtrat wurde auf Wasserzusatz zwar wie früher ölig gefällt, das Oel erstarrte jedoch nicht alsbald, sondern blieb lange Zeit schmierig.

Nach verschiedenen vergeblichen Versuchen, das Festwerden zu beschleunigen, stellte es sich heraus, dass nach dem Aufkochen des alkoholischen Auszuges mit etwas Salzsäure das dann durch Wasser gefällte Oel wenigstens soweit fest wurde, dass es durch mehrmaliges scharfes Pressen zwischen Fliesspapier von den noch anhängenden öligen Produkten befreit werden konnte. Doch auch dieses feste Produkt war im Gegensatz zum Amyloxanthranol äusserst leicht

löslich in Petroleumäther, krystallisirte dagegen, in Alkohol heiss gelöst, beim Erkalten in langen Nadeln heraus, die durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten wurden und dann constant bei 59° schmolzen. Von den 120 g Anthrachinon wurden 53 g beim Schütteln der rothen Lösung mit Luft zurückgewonnen, einige 20 g der neuen Verbindung in reinem Zustande erhalten; der Rest ging als Oel beim Abpressen verloren oder blieb als solches in der Mutterlauge beim Umkrystallisiren des Presskuchens. Es sei schon hier bemerkt, dass die Ausbeute bei dem unten angeführten rationelleren Verfahren, wobei auch meist nur wenig Anthrachinon als unverändertes Reductionsprodukt in der alkalischen Lösung bleibt, eine ungleich bessere ist.

Amylanthracen, $C_{14}H_9 . C_5H_{11}$.

Die Analyse des so erhaltenen Körpers ergab das Vorliegen eines Kohlenwasserstoffs, der, wie unten gezeigt werden soll, ein amylirtes Anthracen ist.

0.2086 g Substanz gaben 0.7007 CO_2 = 0.19101 C = 91.57 pCt. und 0.1532 H_2O = 0.017022 H = 8.16 pCt.

	Gefunden	$C_{19}H_{20}$ enthält
C	91.57	91.94 pCt.
H	8.16	8.06 -
	99.73	100.00.

Das Amylanthracen schmilzt bei 59°, ist in Ligroin und Benzol zerfliesslich, sehr leicht löslich in Schwefelkohlenstoff und Chloroform, in heissem Alkohol leicht, in kaltem ziemlich schwer löslich. Aus der heissen alkoholischen Lösung schiesst es beim Erkalten in farblosen bis meergrünen Nadeln an, welche bei genügender Concentration der Lösung vom Boden aus bis zur Oberfläche hin wachsen. Die Lösungen fluoresciren blau. Besonders schön fluoresciren die Krystalle, die, feucht auf weisse Thonscherben gebracht, dadurch schwach blau erscheinen. Die heiss gesättigte alkoholische Lösung scheidet in Folge des niedrigen Schmelzpunktes der Substanz einen Theil derselben beim Erkalten zunächst als Oel ab, das zur compakten Krystallmasse erstarrt. Der noch nicht ganz reine Kohlenwasserstoff bleibt aber auch zuweilen in der Kälte lange Zeit flüssig, doch können die in der Lösung suspendirten Oeltröpfchen oft durch ein Kryställchen der Substanz zum Erstarren gebracht werden. Man erhält dann zuweilen etwas dickere, baumartig verästelte Nadeln, welche keine Fluorescenz zeigen, durch Umkrystallisiren aber alle für die reine Verbindung angegebenen Eigenschaften erlangen. Die alkoholische Lösung des Kohlenwasserstoffs wird durch allmäligen Zusatz von Wasser milchig getrübt und liefert dann, je nach der Reinheit der gelösten Substanz

mehr oder weniger schnell, ein Haufwerk kleiner Nadeln. Der reine Kohlenwasserstoff scheint bei hoher Temperatur unzersetzt zu destilliren. Concentrirte Schwefelsäure löst das Amylanthracen mit grüner Farbe, die beim Erwärmen in ein wenig lebhaftes Roth übergeht, welches bald einem missfarbenen Braun Platz macht und sich so von der beständigeren kirschrothen Färbung unterscheidet, welche Amyloxanthranol unter diesen Umständen zeigt.

Picrinsäureverbindung. Setzt man zu der alkoholischen Lösung des Amylanthracens eine kalt gesättigte Picrinsäurelösung, so tritt Braunfärbung ein und es scheidet sich alsbald eine braunrothe Verbindung in charakteristischen, aus Nadeln bestehenden, frei schwimmenden Kugeln ab, die allmälig die ganze Flüssigkeit erfüllen. Aus verdünnteren Lösungen erhält man auch gut ausgebildete dunklere Nadeln, die bei 115° C. schmelzen und durch Ammoniak oder Wasser leicht in ihre Bestandtheile zerlegt werden. Die Picrinsäureverbindung ist demnach zum Nachweis des Kohlenwasserstoffs in Gemischen, bez. zu dessen Reindarstellung sehr geeignet.

Die Elementaranalyse allein vermochte keinen Aufschluss über die richtige Formel des obigen Kohlenwasserstoffs zu geben. Um denselben in zuverlässiger Weise als Amylanthracen zu charakterisiren, wurde der von C. Liebermann bereits bei den Alkylanthracenbihydrüren eingeschlagene Weg gewählt, d. h. die Oxydation einer abgewogenen Menge mittelst Chromsäure zu Anthrachinon nach dem Luck'schen Verfahren.

1.0241 g Substanz lieferten 0.8375 Anthrachinon, entsprechend 0.716706 Anthracen = 70.0 pCt.

	Gefunden	$C_{14}H_9 \cdot C_5H_{11}$ entspricht
Anthracen	70.0 [1])	71.8 pCt.

Deutete die Bildungsweise des Amylanthracens, sowie das Austreten der Amylgruppe bei der Anthrachinonbildung auch bereits darauf hin, dass das Amyl an ein Kohlenstoffatom der Mittelgruppe gebunden ist, so war es doch erwünscht, hierfür noch einen directeren Beweis beizubringen. Der einzuschlagende Weg war wiederum bereits durch die Arbeiten C. Liebermann's vorgezeichnet, der, wie oben erwähnt, durch gelinde Oxydation der Alkylanthrabihydrüre die Alkyloxanthranole erhielt.

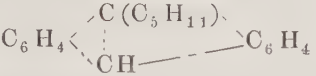
Wird die kalte Lösung des Amylanthracens in Eisessig mit einer ebensolchen von überschüssiger Chromsäure vermischt, so ist nach einigen Stunden die Oxydation erfolgt und das durch Wasser abgeschiedene Produkt zeigt nach dem Auflösen in wenig Benzol und Fällen mit Petroleumäther alle Eigenschaften des reinen Amyloxanthranols.

[1]) Das Resultat ist infolge der bereits von Liebermann (Ber. d. dtsch. chem. Ges. XIV, 458) angeführten Umstände nicht scharf, jedoch für den vorliegenden Zweck völlig genügend.

0.2049 g Substanz gaben 0.6099 CO_2 = 0.16633 C = 81.13 pCt. und 0.1352 H_2O = 0.01502 H = 7.33 pCt.

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{20}O_2$
C	81.13	81.42 pCt.
H	7.33	7.14 -

Dieser Oxydationsversuch berechtigt zur Aufstellung der folgenden Constitutionsformel des Amylanthracens:

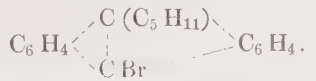


und liefert andererseits eine neue Stütze für die von C. Liebermann ausgesprochene Ansicht, dass auch in den Alkyloxanthranolen das Alkyl direct an den Kohlenstoff gebunden sei.

Zur weiteren Charakterisirung des Amylanthracens wurden einige einfache Substitutionsprodukte desselben dargestellt.

Gräbe und Liebermann [1]) hatten durch Einwirkung von Brom auf die Lösung des Anthracens in Schwefelkohlenstoff ausschliesslich Bibromanthracen erhalten, das bei der Oxydation unter Eliminirung des Broms, noch leichter als das Anthracen selbst, in Anthrachinon überging. Hieraus war zu entnehmen, dass in der betreffenden Bromverbindung das Brom die gleichwerthigen Wasserstoffatome der Mittelgruppe des Anthracens vertritt. Es war deshalb interessant, zu erfahren, wie sich das Amylanthracen, in welchem eins dieser Wasserstoffatome bereits durch die Amylgruppe ersetzt ist, unter gleichen Bedingungen dem Brom gegenüber verhalten würde.

Amylmonobromanthracen,



Löst man Amylanthracen in 30—50 Theilen Schwefelkohlenstoff und setzt so lange Brom hinzu, bis die braunrothe Farbe der Lösung beim Umschütteln nicht alsbald mehr verschwindet — es tritt dies nach einem Versuch mit abgewogenen Mengen dann ein, wenn auf 1 Mol. Amylanthracen 1 Mol. Brom verbraucht ist —, so hinterbleibt nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs, wobei auch reichlich Bromwasserstoff entweicht, eine gelbe, strahlig krystallinische Masse, die sich in Alkohol mit schön blauer Fluorescenz löst und aus der heissen Lösung beim Erkalten in glänzenden, feinen, gelben Nadeln krystallisirt, die bei 76° schmelzen. Obwohl das Amylanthracen sowie das Amylbromanthracen in Schwefelkohlenstoff äusserst leicht löslich ist, empfiehlt es sich dennoch, die Bromirung in der hier

[1]) l. c.

angegebenen starken Verdünnung vorzunehmen; bei Anwendung concentrirterer Lösungen erhält man nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs schmierige, nicht gut krystallisirende Produkte, die wahrscheinlich die unten erwähnten Bromadditionsprodukte enthalten.

Die Analyse der reinen Bromverbindung bestätigte die obige Formel.

0.222 g Substanz gaben 0.5622 CO_2 = 0.15469 C = 69.68 pCt. und 0.1129 H_2O = 0.01254 H = 5.65 pCt.

0.2101 g Substanz mit Kalk geglüht gaben 0.1213 Ag Br = 0.051617 Br = 24.56 pCt.

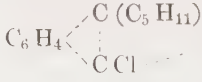
	Gefunden	$C_{19}H_{19}Br$ erfordert
C	69.68	69.72 pCt.
H	5.65	5.81 -
Br	24.56	24.46 -
	99.89	99.99.

Um jeden Zweifel über die Stellung des Bromatoms auszuschliessen, wurde das Amylbromanthracen mit Chromsäure oxydirt. Das erhaltene Anthrachinon schmolz bei 275° und erwies sich als völlig bromfrei.

In dünner Schicht den Dämpfen von Brom längere Zeit ausgesetzt, nimmt das Amylbromanthracen noch bedeutende Mengen Brom auf; aus dem so entstehenden hellbraunen zusammengebackenen Produkt konnte jedoch bisher keine analysenreine Substanz erhalten werden.

Eine Picrinsäureverbindung des Amylbromanthracens wird erhalten, wenn man dessen alkoholische Lösung mit einer ebensolchen von Picrinsäure versetzt. Sie bildet orangefarbene Nadeln, die bei 110° schmelzen.

Amylchloranthracen,



Man erhält diese Verbindung am besten, wenn man in eine Lösung von Amylanthracen in 30—50 Theilen Chloroform so viel Chlor einleitet, dass auf 1 Mol. Amylanthracen etwas mehr als 1 Mol. Chlor kommt. Das Chlor wurde zu diesem Zwecke aus einer abgewogenen Menge Kaliumbichromat durch Kochen mit Salzsäure in einem kleinen mit Kühler verbundenen Kölbchen entwickelt und durch Schwefelsäure getrocknet. Das nach dem Verdunsten des Chloroforms zurückbleibende krystallinische Produkt reinigt man durch Lösen in Alkohol in der Wärme und erhält es beim Erkalten der prachtvoll blau fluorescirenden Lösung in hellgelben, glänzenden, feinen Nadeln, die der Bromverbindung sehr ähnlich sind und bei 70—71° schmelzen.

0.1696 g Substanz mit Kalk geglüht gaben 0.0860 AgCl = 0.02128 Cl = 12.55 pCt.

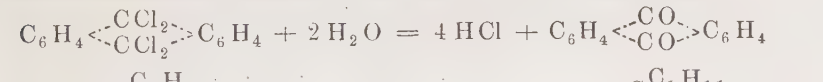
	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{19}Cl$
Cl	12.55	12.52 pCt.

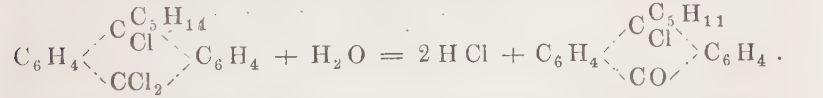
Aus der alkoholischen Lösung kann man ebenfalls eine in schön rothen Nadeln krystallisirende Picrinsäureverbindung erhalten.

Amyloxanthranolchlorid aus Amylanthracen.

Die Darstellung des Amylchloranthracens war zunächst in der Weise versucht worden, dass überschüssiges Chlor in die Lösung des Kohlenwasserstoffs in Schwefelkohlenstoff eingeleitet wurde. Das nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs hinterbleibende, etwas nach Chlorschwefel riechende Produkt gab aus Ligroin eine geringe Menge einer krystallinischen, wenig constant bei etwa 140° unter Zersetzung schmelzenden Substanz, die, wahrscheinlich ein Chloradditionsprodukt, nicht weiter untersucht wurde. Beim Verdunsten der Mutterlauge hatten sich jedoch nach einigen Tagen rhombische Tafeln abgesetzt, welche eine frappante Aehnlichkeit mit dem in der Einleitung erwähnten Chlorid des Amyloxanthranols besassen, in der That auch den gleichen Schmelzpunkt wie dieses zeigten (82° statt 85°). Wurden diese Krystalle einige Zeit mit Wasser gekocht, so gab letzteres auf Zusatz von Silberlösung bald reichliche Mengen Salzsäure zu erkennen und das abfiltrirte Umwandlungsprodukt lieferte nach dem Auflösen in wenig Benzol und Fällen mit Petroleumäther die charakteristischen, glänzenden Kryställchen, welche mit dem Amyloxanthranol im Schmelzpunkt (125°) scharf übereinstimmten.

Offenbar war hier zunächst ein Amylchloranthracenbichlorid gebildet worden, welches durch die Luftfeuchtigkeit ebensoleicht in Amyloxanthranolchlorid übergeht, wie das von F. Schwarzer[1]) unter ganz ähnlichen Bedingungen erhaltene Bichloranthracenbichlorid in Anthrachinon, wie folgende Gleichungen verdeutlichen mögen:



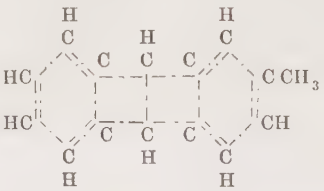


Das Amylanthracen unterscheidet sich sonach in seinen äusseren Eigenschaften, seiner Constitution und seinem chemischen Verhalten sehr wesentlich von dem schon länger bekannten Homologen des Anthracens, dem Methylanthracen. Dieses, gleichzeitig von J. Weiler[2])

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. X, 377.
[2]) Daselbst VII, 1185.

aus Ditolylmethan und O. Fischer[1]) aus Ditolyläthan beim Hindurchleiten durch glühende Röhren, dann von C. Liebermann[2]) aus Emodin, von demselben und O. Fischer[3]) aus Chrysophansäure, E. Schmidt[4]) aus Barbados-Aloe, G. Ciamician[5]) aus Abietinsäure, C. Liebermann und P. Seidler[6]) aus Chrysarobin, durch Erhitzen mit Zinkstaub erhalten, wurde von G. Schultz[7]) im Terpentinöltheer, von F. R. Japp und G. Schultz[8]) im Steinkohlentheer, von C. Wachendorff und Th. Zincke[9]) neben Dimethylanthracen in hochsiedenden Anilinölen aufgefunden.

Bei der Oxydation geht das Methylanthracen, welches in Anthracen ähnlichen Blättchen krystallisirt, in Methylanthrachinon und Anthrachinoncarbonsäure über. Seine Bildung aus Methylchinizarin (R. Nietzki[10]), sowie aus dem Methyloxyanthrachinon, welches von G. Fraude[11]) aus Orthokresol und Phtalsäure erhalten, ein leicht in Alizarin überzuführendes Bromderivat liefert, ferner eine Arbeit von W. Hammerschlag[12]) machen es sehr wahrscheinlich, dass in diesem Methylanthracen eines der vier gleichwerthigen äussersten Wasserstoffatome des Anthracens durch Methyl ersetzt ist:



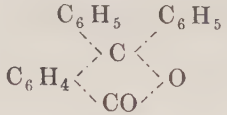
Ein von A. C. Oudemans[13]) aus Podocarpinsäure, dem Hauptbestandtheil eines krystallinischen Harzes von einem zur Gattung Podocarpus cupressina gehörigen Baume, durch Erhitzen mit Zinkstaub erhaltener Kohlenwasserstoff der Formel $C_{15}H_{12}$, der bei 117° schmilzt und oberhalb 360° siedet, scheint noch nicht genügend als ein Methylanthracen charakterisirt zu sein.

Das hier vorliegende Amylanthracen stimmt aber offenbar seiner Constitution nach überein mit dem Phenylanthracen, welches

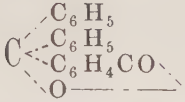
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. VII, 1195.
[2]) Daselbst VIII, 972.
[3]) Daselbst VIII, 1103.
[4]) Daselbst VIII, 1277.
[5]) Daselbst XI, 273.
[6]) Daselbst XI, 1603.
[7]) Daselbst X, 118.
[8]) Daselbst X, 1049.
[9]) Daselbst X, 1481.
[10]) Daselbst X, 2013.
[11]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 202, 167.
[12]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XI, 89.
[13]) Daselbst VI, 1127.

A. Baeyer[1]) auf dem im Folgenden skizzirten Wege von der Phtalsäure aus darstellte.

Baeyer erkannte als Muttersubstanz der Phtaleïne das zuerst von Friedel und Crafts mittelst Chloraluminium aus Benzol und Phtalylchlorid dargestellte Phtalophenon, das er als Diphenylphtalid der Formel

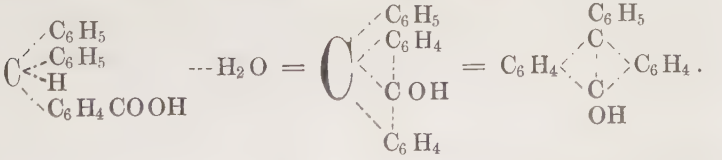


oder als inneres Anhydrid der Orthocarbonsäure des Triphenylcarbinols

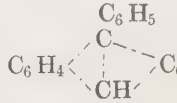


auffasst. Das Phenolphtaleïn kann als dessen Dioxyderivat durch Vermittlung einer Dinitro- und Diamidoverbindung daraus erhalten werden. Bei Behandlung mit alkoholischem Kali geht obiges Anhydrid in das Kalisalz der im freien Zustande nicht beständigen Säure über, die bei der Behandlung der alkalischen Lösung mit Zinkstaub die beständigere Triphenylmethancarbonsäure liefert, deren Dioxyderivat wiederum das Phenolphtalin ist.

„Das interessanteste Produkt des Phtalins, sagt Baeyer, ist das durch Wasserabspaltung daraus entstehende Phtalidin, nebst dem Oxydationsprodukte desselben, dem Phtalideïn. Die Bildung desselben ist unabhängig von der Gegenwart der Phenolhydroxyle und findet ebenso bei der Muttersubstanz des Phtaleïns, der Triphenylmethancarbonsäure statt. Behandelt man letztere mit concentrirter Schwefelsäure, so entsteht durch innere Condensation Phenylanthranol:

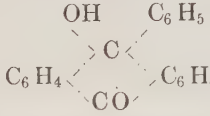


Das Phenylanthranol giebt beim Erhitzen mit Zinkstaub Phenylanthracen

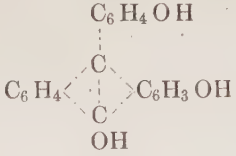


[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 202, 36.

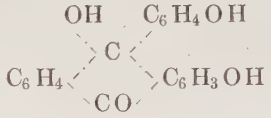
Phenylanthracen sowie Phenylanthranol liefern das dem Anthrachinon entsprechende Phenyloxanthranol



Dementsprechend entsteht aus dem Phtalin das Phtalidin und aus letzterem das Phtalideïn."



Phtalidin.



Phtalideïn.

Die Aehnlichkeit des Phenylanthranols mit dem von C. Liebermann und Topf[1]) dargestellten Anthranol wurde von Baeyer in einer übersichtlichen Zusammenstellung der Eigenschaften beider Verbindungen dargethan; auf die auch in den äusseren Eigenschaften sich kundgebende analoge Constitution des Phenyloxanthranols mit den von ihm erhaltenen Alkyloxanthranolen mit Alkylen der Fettreihe hat C. Liebermann (vgl. oben) bereits hingewiesen.

Das Phenylanthracen bildet gelbe, das Licht stark brechende Blättchen, löst sich in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform in der Wärme leicht. Die Lösung fluorescirt blau. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 152 und 153°, also ebenfalls bedeutend tiefer, als der des Anthracens. Mit Picrinsäure geht es eine Verbindung ein.

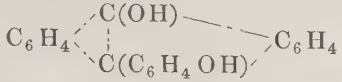
Ein Unterschied besteht jedoch dem Amylanthracen gegenüber in der festen Bindung der Phenylgruppe, so dass die Oxydation bei der Bildung des Phenyloxanthranols stehen bleibt. Auch das Phtalideïn, d. i. das Dioxyphenyloxanthranol vermochte Baeyer nicht bis zum Oxyanthrachinon abzuoxydiren, da schwache Oxydationsmittel es garnicht angreifen, starke es völlig zerstören. Dieses abweichende Verhalten des Phenyloxanthranols dürfte aber weniger auffallend erscheinen, wenn man sich vergegenwärtigt, dass selbst die bisher bekannten Alkyloxanthranole mit Alkylen der Fettreihe Verschiedenheiten zeigen und das Methyloxanthranol z. B. die Methylgruppe mit der grössten Leichtigkeit abspaltet unter Bedingungen, bei denen die Homologen beständig sind.

In der That ist auch ein anderes, dem Phenolphtalideïn sehr nahestehendes Glied der Alkyloxanthranolreihe zu Anthrachinon oxydirbar.

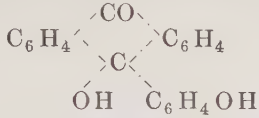
---

[1]) Berichte d. deutsch. chem. Ges. IX, 1201.

H. v. Pechmann [1]) erhielt durch Erhitzen von Orthobenzoylbenzoësäure mit Phenol bei Gegenwart von Zinnchlorid das zwischen dem Diphenylphtalid und Phenolphtaleïn stehende Monoxydiphenylphtalid, welches durch Schwefelsäure zu einem Monoxyphenylanthranol der Formel



condensirt wird. Dieser Körper theilt mit den übrigen bekannten Gliedern der Phtalidingruppe die Eigenschaft, eine gelbe prächtig grün fluorescirende ätherische Lösung zu geben und schon in Berührung mit Luft unter Sauerstoffaufnahme in das Phtalideïn überzugehen. Letzteres nun, das Monoxyphenyloxanthranol,



liefert bei der Oxydation reichliche Mengen Anthrachinon.

Nachdem so Zusammensetzung, Eigenschaften und Constitution der neuen Verbindung festgestellt worden waren, blieben noch die näheren Bedingungen der Bildung des Amylanthracens zu ermitteln, deren Erkenntniss auch zu einer sicheren und rationelleren Darstellungsweise dieses Kohlenwasserstoffs erforderlich war.

Es erscheint jedoch zweckmässig, der Beschreibung der auf dieses Ziel gerichteten Versuche eine kurze theoretische Betrachtung über diejenigen Reductionsprodukte voranzuschicken, deren Entstehung bei der Einwirkung nascirenden Wasserstoffs auf die Mittelgruppe des Anthrachinons überhaupt denkbar ist, wobei diejenigen noch ausser Acht bleiben mögen, bei denen der Sauerstoff die Bindung zweier Kohlenstoffatome oder zweier Moleküle vermittelt, wie letzteres bei dem Chrysarobin nach der Annahme C. Liebermann's [2]) der Fall zu sein scheint. Da die Veränderung sich nur auf die Mittelgruppe beschränkt, so sei auch nur diese für die neun einfachsten Fälle hier durch Formeln wiedergegeben:

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
CO	CH(OH)	C(OH)	CH(OH)	CH_2	CH	CH(OH)	CH	CH_2
		⋮			⋮		⋮	
CO	CO	C(OH)	CH(OH)	CO	C(OH)	CH_2	CH	CH_2

Die Anzahl der von diesen Reductionsprodukten thatsächlich existirenden ist vielleicht dadurch eine etwas beschränktere, dass einige der obigen Gruppen sich bei ihrer Entstehung alsbald in andere isomere umlagern, so etwa III in II oder II in III und V in VI. Sicher

[1]) Berichte d. deutsch. chem. Ges. XIII, 1608.
[2]) Daselbst XI, 1609.

bekannt von diesen neun Typen sind aber sechs, die aus Anthrachinon und Anthrachinonderivaten theils durch Reduction mit Zinkstaub und und Alkali, theils mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor erhalten wurden. Es ist nämlich I durch das Anthrachinon und seine Substitutionsprodukte vertreten, II durch die oben erwähnten Alkyloxanthranole mit Einschluss von Baeyer's Phenyloxanthranol, Phenolphtalideïn, Phenolphtalideïnchlorid u. s. w., sowie das Monoxyphenyloxanthranol, VI durch das von Liebermann und Topf dargestellte Anthranol (s. o.), sowie Baeyer's Phenylanthranol, Phenolphtalidin, Tetrabrom- und Dichlorphtalidin, v. Pechmann's Monoxyphenylanthranol, das von Liebermann und S. E. Simon [1]) aus Monoxyanthrachinon mittelst Zinkstaub und Ammoniak erhaltene Oxyanthranol, das von H. Römer [2]) in derselben Weise aus Alizarin gewonnene Desoxyalizarin.

Zu Gruppe VII gehören das von Liebermann und Giesel [3]) aus Chinizarin erhaltene Oxyhydroanthranol, das vor Kurzem von v. Perger [4]) dargestellte Hydroanthranol selbst, das Hydrophenolphtalidin und Hydrophtalidinchlorid Baeyer's [5]), sowie einige der unten beschriebenen Verbindungen, zu Gruppe VIII das Anthracen, Methyl- und Dimethylanthracen, Baeyer's Phenylanthracen, das Amylanthracen und die in Folgendem beschriebenen Alkylanthracene, das von Liebermann und P. Hörmann [6]) dargestellte Anthrol, sowie das von Liebermann und K. Boeck [7]) erhaltene Dioxyanthracen, die Anthracensulfosäuren u. s. w.

Gruppe IX wird vertreten durch das Anthracenbihydrür, dessen oben erwähnte alkylirte Derivate, das von Baeyer [8]) dargestellte Phenylanthracenbihydrür und die von Liebermann [9]) erhaltene Anthracenbihydrürsulfonsäure.

Gruppe IV ist vielleicht im Chinizarinbihydrür von Liebermann und Giesel [10]) und in dem oben erwähnten unbeständigen Diacetyloxanthranol enthalten.

Bei dem erwähnten Versuch, welcher den Ausgangspunkt dieser Arbeit bildete, konnte das Amylanthracen durch Reduction fertig gebildeten Amyloxanthranols oder durch Amylirung eines weiteren Reductionsproduktes des Anthrachinons entstanden sein. Es wurden deshalb Versuche in diesen beiden Richtungen gleichzeitig unternommen

[1]) Berichte d. deutsch. chem. Ges. XIV, 1264.
[2]) Daselbst XIV, 1259.
[3]) Daselbst XI, 1610 Anmkg.
[4]) l. c.
[5]) l. c. 97.
[6]) Berichte d. deutsch. chem. Ges. XII, 590.
[7]) Daselbst XI, 1615.
[8]) l. c. 63.
[9]) Berichte d. deutsch. chem. Ges. XII, 190.
[10]) Daselbst X, 606.

und man gelangte so auf zwei Wegen zum Amylanthracen und dessen Homologen, oder vielmehr zu Produkten, welche leicht in die Alkylanthracene übergehen.

Dass bei dem betreffenden Versuch das Amylanthracen durch längeres Kochen mit Alkali und Zinkstaub aus dem Amyloxanthranol gebildet worden sei, war nicht sehr wahrscheinlich, da bei früheren Darstellungen dieser Verbindung das Kochen mit viel überschüssigem Alkali (Kali oder Natron) und Zinkstaub oft ebenso lange fortgesetzt worden war, ohne dass die Bildung eines anderen Produktes bemerkt wurde. Immerhin konnte die Abänderung der Mengenverhältnisse eine solche Reduction herbeigeführt haben. Nun war aber, sofort nachdem der erste Versuch ein so überraschendes Resultat geliefert, ein zweiter Versuch unter genau denselben Bedingungen angestellt worden, nur unterblieb das längere Kochen vor Zusatz des Amylbromids, dessen Bedeutung nicht sofort erkannt wurde, sondern sich erst im weiteren Verlaufe der Untersuchung ergab. Der alkoholische Auszug des so erhaltenen Niederschlages unterschied sich in keiner Weise von den bei früheren Darstellungen des Amyloxanthranols erhaltenen. Es konnte nun aber noch die oben erwähnte besondere Behandlungsweise des zinkstaubhaltigen Niederschlages die Bildung des Amylanthracens bewirkt haben. Liess man diesen zinkstaubhaltigen Niederschlag, der durch Auswaschen von Alkali befreit worden, mit Alkohol mehrere Tage stehen, so zeigte er keine Veränderung, nach längerem Kochen damit wurde allerdings das aus dem Filtrat durch Wasser abgeschiedene Amyloxanthranol nicht mehr völlig fest, auch nicht, wenn die alkoholische Lösung zuvor mit etwas Salzsäure gekocht worden war. Amylanthracen konnte jedoch aus einem solchen Produkt auch unter Zuhülfenahme von Picrinsäure nicht erhalten werden.

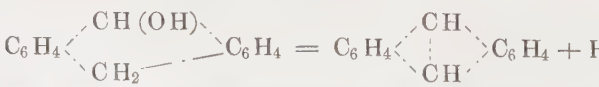
Es blieb somit für den vorliegenden Fall nur die Möglichkeit, dass das Amylanthracen durch Amylirung eines weiteren Reductionsproduktes des Anthrachinons entstanden sei, welches sich vor Zusatz des Amylbromides gebildet hatte. Bei früheren Reductionen des Anthrachinons war schon beobachtet worden, dass man unter geeigneten Bedingungen, namentlich bei Anwendung concentrirteren Alkalis und möglichst hochprocentigen Zinkstaubs als weiteres Reductionsprodukt Anthranol und selbst Anthracen erhalten konnte. Lässt man Anthrachinon mit einem derartigen Reductionsgemisch mehrere Stunden in einem Kolben am aufsteigenden Kühler stark kochen und schüttelt dann die rothe Lösung mit Luft, so tritt ein Punkt ein, wo die rothe Farbe einer intensiv gelben Platz macht, bei weiterem Schütteln wird aus dieser gelben Lösung ebenfalls Anthrachinon regenerirt, Säuren fällen daraus gelbe Flocken, welche aus Alkohol umkrystallisirt werden können und die Eigenschaften des Anthranols zeigen, ihrer leichten Oxydirbarkeit wegen jedoch schwer rein zu erhalten sind.

So ergab sich denn die folgende Darstellungsweise des Amylanthracens, welche seither mit Vortheil benutzt wurde.

30 g Anthrachinon, welches behufs besserer Benetzbarkeit mit Alkohol durchfeuchtet ist, werden mit 100 g Zinkstaub und 500 g 10procentiger Natronlauge in einem zur Hälfte von dem Gemisch erfüllten Kolben am aufsteigenden Kühler 4—5 Stunden stark gekocht; nach Verlauf dieser Zeit setzt man zu der immer in starkem Kochen erhaltenen Flüssigkeit portionsweise 24 g Bromamyl und kocht noch weitere 6 Stunden. Das überschüssige Bromamyl wird dann durch starkes Kochen in einer Schale verjagt, die rothe Lösung zur Wiedergewinnung des darin (meist nur in geringer Menge) gelösten Anthrachinons abgegossen, die zinkstaubhaltige Masse eventuell nochmals zur völligen Entfernung des Anthrachinons mit schwach alkalischem Wasser aufgekocht, dann filtrirt, nachgewaschen und an der Luft getrocknet. Der so erhaltene Niederschlag wird, wie unten näher angegeben, weiter behandelt.

Wie bemerkt, waren bei der weitergehenden Reduction des Anthrachinons mit Zinkstaub und Alkali Anthranol und Anthracen sicher beobachtet worden; es konnten aber noch andere Reductionsprodukte hierbei auftreten, deren Amylirung das Amylanthracen seine Entstehung verdankte. Anthracen selbst, mit Amylbromid und wässrigem Alkali gekocht, blieb, wie zu erwarten war, unverändert.

Mehr in Frage schien hier das Hydroanthranol zu kommen, welches v. Perger [1]) erhielt, indem er 50 g Anthrachinon, 100 g Zinkstaub, 300 ccm Ammoniak und 200 ccm Wasser mehrere Stunden im Wasserbade erhitzte. Das Hydroanthranol scheidet sich, weil unlöslich in Alkali, aus der Lösung ab und wird nach dem Erkalten aus dem filtrirten lufttrocknen Niederschlage mit siedendem Petroleumäther extrahirt, aus dem es in seidenglänzenden bei 76° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Die Lösung zeigt eine schwach bläuliche Fluorescenz. Das Hydroanthranol ist in heissem Wasser löslich, wird jedoch durch Kochen der wässrigen wie auch der alkoholischen Lösung, besonders schnell auf Zusatz von Säuren, in Anthracen und Wasser gespalten, nach der Gleichung:



Auch schon beim Liegen an der Luft, schneller über Schwefelsäure, findet eine derartige Zersetzung statt.

Es war nun denkbar, dass das Amylanthracen in ganz analoger Weise durch Wasserabspaltung aus einem amylirten Hydroanthranol entstanden sei, und es wurden deshalb Amylirungsversuche mit dem

[1]) l. c.

Hydroanthranol angestellt, welches sich nach der obigen v. Perger'schen Vorschrift leicht in beliebiger Menge darstellen liess. 2 g Hydroanthranol, 1 g Aetzkali, 30 g Wasser und 2 g Amylbromid, andrerseits 2 g Hydroanthranol, 2 g Chlorzink, 2 g Amylbromid und 20 g Alkohol wurden einige Zeit im siedenden Wasserbade erhitzt. In beiden Fällen wurde in Folge der Unbeständigkeit des Hydroanthranols nur reines Anthracen erhalten. Es ging aber aus diesen Versuchen hervor, dass die Amylirung in dem vorliegenden Falle auch noch vor der Bildung des Hydroanthranols erfolgt sein müsse.

Nachdem so von den obigen Reductionsstufen II, VII, VIII und IX für das Stattfinden der Amylirung nicht mehr in Betracht kamen, blieb es nur noch wahrscheinlich, dass die Amylgruppe in das Anthranol eingetreten war. Das Amylanthranol konnte unter Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen in Amylhydroanthranol übergehen, welches dann weiter unter Wasserabspaltung Amylanthracen zu liefern im Stande wäre.

Die Versuche, dieses Amylanthranol selbst, welches dem Phenylanthranol und Phenolphtalidin Baeyer's entsprechen würde, darzustellen, sind bisher an der Unbeständigkeit des Anthranols, bezw. des Amylanthranols selbst, gescheitert. Unter den Bedingungen, welche dasselbe liefern sollten, wurde neben Anthrachinon nur Amyloxanthranol erhalten, in welches es ebenso leicht überzugehen scheint wie das Anthranol in Anthrachinon. Ob das unbeständige Reductionsprodukt, welches, wie eingangs erwähnt, C. Liebermann bei Behandlung von Amyloxanthranol mit Alkali und Zinkstaub unter Zusatz von Alkohol erhielt, mit dem Amylanthranol identisch ist, bleibt noch zu ermitteln.

Obwohl also hier noch eine Lücke auszufüllen ist in der Reihe von Verbindungen, welche vom Anthrachinon zum Amylanthracen führen, so ist es doch sehr wahrscheinlich, dass das noch unbekannte Amylanthranol das fehlende Zwischenprodukt ist.[1])

---

[1]) Der Consequenz halber müsste man auch beim Amylanthranol, in Rücksicht auf die daraus erfolgende Bildung von Amylanthracen, die directe Bindung der Amylgruppe an den Kohlenstoff annehmen. Bei Zugrundelegung dieser Annahme könnte man sich die bei der Amylirung des Anthranols stattfindende Veränderung der Mittelgruppe etwa in folgender Weise verlaufend denken. Das Anthranolkalium addirt zunächst 1 Mol. Amylbromid, indem die Bindung der Mittelkohlenstoffatome sich löst:

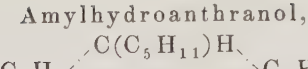
$$\begin{matrix} CH \\ \vdots \\ C(OK) \end{matrix} + C_5H_{11}Br = \begin{matrix} CH(C_5H_{11}) \\ C(OK)Br \end{matrix},$$

wonach durch Abspaltung von KBr die in Alkali unlösliche Verbindung

$$\begin{matrix} CH(C_5H_{11}) \\ CO \end{matrix}$$

entsteht, welche möglicherweise sofort in das in Alkali lösliche eigentliche Amylanthranol $\begin{matrix} C(C_5H_{11}) \\ \vdots \\ C(OH) \end{matrix}$ sich umlagert, wobei die Bindung der Mittelkohlenstoffgruppe

Amylhydroanthranol,



Die nach der obigen Darstellungsweise erhaltene Reductionsmasse enthält thatsächlich noch kein Amylanthracen, sondern eine andere Verbindung, welche allerdings leicht in Amylanthracen überzuführen ist. Der Niederschlag enthält ausserdem stets beträchtliche Mengen Anthracen, das sich beim Erkalten des heissen alkoholischen Auszuges in meist stark grünstichigen Blättchen abscheidet. Aus 30 g 98procentigem Anthrachinon wurden etwa 2 g Anthracen gewonnen, das somit grösstentheils durch Reduction des Anthrachinons entstanden war. Aus Benzol umkrystallisirt, schmolz es bei 210—211° (uncorr). Um dieses Anthracen von vornherein von dem sehr leicht löslichen Hauptprodukt fernzuhalten, empfiehlt es sich, die Extraction mit wenig Alkohol in der Kälte vorzunehmen. Aus dieser Lösung fällt Wasser ein sehr schwierig erstarrendes Oel; bei vorsichtigem Wasserzusatz und niedriger Temperatur scheiden sich aus der entstandenen milchigen Flüssigkeit allmälig weisse Krystalle ab, die man möglichst von den halbfesten Antheilen trennt. Auch die concentrirte alkoholische Lösung liefert in Winterkälte zuweilen Krystalle und beim Verdunsten krystallinische Massen, welche noch ölige Produkte einschliessen. Die Substanz unterscheidet sich durch ihre Zerfliesslichkeit in allen Lösungsmitteln vom Amylanthracen, in Wasser ist sie unlöslich. Die Darstellung grösserer Mengen der Verbindung in reinem Zustande bietet bei deren Zerfliesslichkeit und geringen Neigung zur Krystallisation, die nur bei niederer Temperatur eintritt und auch dann längere Zeit erfordert, immerhin einige Schwierigkeiten. Analysenreine Substanz wird erhalten, wenn man die reineren der aus der erwähnten milchigen Flüssigkeit erhaltenen Krystalle oder die nach dem Verdunsten der alkoholischen Lösung zurückbleibenden krystallinischen Massen — letztere nach dem mehrmaligen scharfen Abpressen zwischen Fliesspapier — in überschüssigem Alkohol löst und unter Zusatz einiger zurückbehaltener Kryställchen der Substanz mit Wasser theilweise wieder fällt. Man kann zu dem Zweck auch die betreffenden Produkte heiss in soviel verdünntem Weingeist lösen, dass die Lösung beim Erkalten eben schwach getrübt wird und dann nach Zusatz einiger Krystalle der Substanz stehen lassen. Da sich leicht übersättigte

wieder hergestellt wird. Beide Verbindungen vermögen durch Anlagerung eines Moleküls Wasserstoff dasselbe (s. u.) Amylhydroanthranol zu liefern.

In ganz ähnlicher Weise könnte man sich übrigens auch die Bildung des Amyloxanthranols mit der direct an den Kohlenstoff gelagerten Amylgruppe aus einem Anthrahydrochinon mit der Mittelgruppe erklären.

Lösungen bilden, so erhält man auch in diesem Falle ohne weiteren Wasserzusatz eine reichliche Ausscheidung. Die so erhaltenen schneeweissen, glänzenden, zu Gruppen vereinigten Nadeln werden mit etwas verdünntem Weingeist nachgewaschen. Ihr Schmelzpunkt liegt zwischen 73 und 74°. Die alkoholische Lösung der ganz reinen Substanz zeigt nur sehr geringe Fluorescenz. Die Analyse, welche aus unten angeführten Gründen mit der lufttrockenen Substanz ausgeführt wurde, ergab Zahlen, welche mit der Auffassung der Verbindung als Amylhydroanthranol übereinstimmen.

0.2266 g Substanz gaben 0.7142 CO_2 = 0.19478 C = 85.94 pCt.
und 0.1685 H_2O = 0.018722 H = 8.26 pCt.

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{22}O$
C	85.94	85.71 pCt.
H	8.26	8.27 -

Völlig abweichend verhält sich der betreffende alkoholische Auszug nach dem Kochen mit etwas Salzsäure, wobei die ausgeschiedenen Oeltröpfchen nach dem Erkalten zu Krystallen erstarren (event. nach Zusatz eines Kryställchen von Amylanthracen), die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol reines Amylanthracen sind.

In derselben Weise lässt sich der hier stattfindende Zerfall des Amylhydroanthranols in Amylanthracen und Wasser durch Zusatz eines Tropfens Schwefelsäure zur alkoholischen Lösung oder Einleiten einiger Blasen Salzsäuregas bewirken. Ohne dass eine Verdünnung des Alkohols eintritt, scheiden sich in diesem Falle die Nadeln des in Alkohol viel schwerer löslichen Amylanthracens ab. Selbst Picrinsäure bewirkt beim Kochen mit der alkoholischen Lösung diese Umwandlung; die anfangs gelbe Lösung wird dabei allmälig braun und scheidet beim Erkalten die Picrinsäureverbindung des Amylanthracens ab.

Beim Liegen des Amylhydroanthranols an der Luft wurde keine Veränderung, weder äusserlich, noch am Schmelzpunkt bemerkt, auch blieb das Gewicht mehrere Tage constant. Eine in den Exsiccator über Schwefelsäure gelegte Probe zeigte dagegen schon nach einigen Stunden eine leicht grünlich gelbe Färbung und einen um einige Grade zu niedrigen Schmelzpunkt.

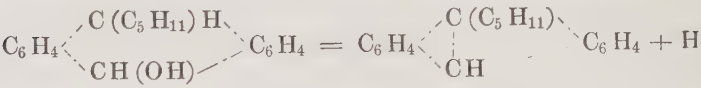
0.3172 g Substanz verloren im theilweis evacuirten Exsiccator über Schwefelsäure

nach	24 Stunden	0.0134 g	= 4.22 pCt.
-	27 -	0.0149 g	= 4.69 -
-	44 -	0.0166 g	= 5.23 -

Gewichtsconstanz wurde nicht erreicht, da leider ein Theil der Substanz verunglückte. Die Krystalle zeigten nach der angegebenen Zeit ein verwittertes Aussehen und gelbliche Farbe und gaben aus

Alkohol umkrystallisirt sofort die charakteristischen, fluorescirenden Nadeln des Amylanthracens vom Schmelzpunkt 59°.

Die Bildung des Amylanthracens nach der Gleichung:

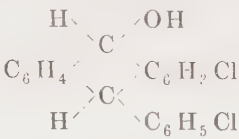


würde eine Gewichtsabnahme von 6.76 pCt. erfordern.

Das Amylhydroanthranol zeigt also in seinem Aeusseren, seinem Schmelzpunkt, der leichten Spaltbarkeit unter Wasserbildung, die grösste Aehnlichkeit mit dem v. Perger'schen Hydroanthranol, unterscheidet sich aber von demselben durch seine ausserordentliche Löslichkeit in den verschiedensten Lösungsmitteln, mit Ausnahme des Wassers, worin es unlöslich ist.

Abweichend von diesen beiden Vertretern der obigen Gruppe VII verhalten sich die anderen bereits bekannten hierher gehörigen Verbindungen. So sagt auch v. Perger am Schluss seiner bereits mehrfach citirten Mittheilung, dass „die Eigenschaften des von C. Liebermann und Giesel[1]) erhaltenen Oxyhydroanthranols dafür zu sprechen scheinen, dass die Gegenwart eines Radikals in einem der Phenylreste eine grössere Stabilität bedinge, die Löslichkeit in Wasser aufhört und eine Condensation unter Abspaltung von Wasser kaum zu erwarten steht."

Analoge Verbindungen hat auch Baeyer[2]) als Chlorid des Hydrophtalidins und Hydrophtalidin beschrieben. Nur das erstere wurde krystallisirt erhalten; es entsteht durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die alkoholische Lösung von Phtalidinchlorid (Dichlorphenylanthranol). Baeyer ertheilt ihm die Formel



Von einer Wasserabspaltung im obigen Sinne wird auch bei dieser Substanz nichts erwähnt, die Verbindung geht vielmehr schon an der Luft sehr leicht wieder in Phtalidinchlorid über. Eine solche Neigung zur Oxydation wurde beim Amylhydroanthranol nicht beobachtet. v. Perger giebt nur an, dass beim Erhitzen des Hydroanthranols mit Kali geringe Mengen von Anthranol auftreten.

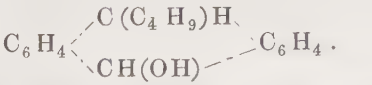
Ein Phenylhydroanthranol hat Baeyer nicht darzustellen vermocht, weil sich das Phenylanthranol gegen die gewöhnlichen Reductionsmittel sehr beständig erwies, mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor

[1]) l. c.
[2]) l. c.

aber Phenylanthracenhydrür und wasserstoffreichere Verbindungen lieferte.

Beiläufig sei hier noch Folgendes bemerkt. Wie aus Obigem hervorgeht, unterscheidet sich die Darstellungsweise des Amylhydroanthranols von der zuletzt von Liebermann und Landshoff für das Amyloxanthranol angegebenen wesentlich nur durch das längere Kochen des (allerdings auch concentrirteren) Reductionsgemisches vor Zusatz des Amylbromids. Da aber auch bei der Bildung des Amyloxanthranols die vollständige Amylirung eine gewisse längere Zeit erfordert, während welcher die Reduction des noch nicht amylirten Anthrahydrochinons ihren Fortgang nimmt, so muss das auf diese Weise erhaltene Amyloxanthranol stets eine gewisse Menge Amylhydroanthranol enthalten. Die Gegenwart des letzteren dürfte auch bewirken, dass das Rohprodukt oft nur sehr langsam erstarrt. Beim Umkrystallisiren bleibt dann das Amylhydroanthranol in Folge seiner ausserordentlichen Leichtlöslichkeit in der Mutterlauge. Bei dieser Darstellungsweise des Amyloxanthranols war auch schon früher beobachtet worden, dass ein Zusatz von ein paar Tropfen Salzsäure zu der mit Wasser gefällten alkoholischen Lösung (der wol ursprünglich geschehen war, um die, von dem bei der Reduction angewendeten Alkali noch herrührende, alkalische Reaction aufzuheben) die klare Abscheidung und das Festwerden des Produktes beschleunigte. Hierbei war offenbar das Amylhydroanthranol in das leichter erstarrende Amylanthracen übergegangen. Doch auch dieses konnte, in unreinem Zustande und in geringer Menge vorhanden, bei der zur Reinigung des Produktes angewendeten Methode durch seine Zerfliesslichkeit in Benzol und Petroleumäther der Beobachtung leicht entgehen. Andererseits mag auch bei der obigen Darstellungsweise des Amylhydroanthranols durch Amylirung unveränderten Anthrahydrochinons etwas Amyloxanthranol entstehen, welches wieder in Folge seiner Leichtlöslichkeit in Weingeist in den Mutterlaugen des Amylhydroanthranols bez. des Amylanthracens gelöst bleibt.

Isobutylhydroanthranol,

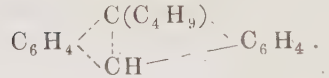


Zur Darstellung dieser Verbindung wurde genau so verfahren, wie oben für die Amylverbindung angegeben ist, nur wurde statt des Amylbromids die äquivalente Menge Bromisobutyl verwendet. Das in ganz gleicher Weise wie das Amylhydroanthranol krystallisirt und rein erhaltene Produkt ist von ersterem in seinem äusseren Ansehen kaum zu unterscheiden. Es schmilzt bei 71—72°. Die Analyse wurde gleichfalls mit lufttrockener Substanz ausgeführt.

0.2228 g Substanz gaben 0.7007 CO_2 = 0.1911 C = 85.77 pCt. und 0.1597 H_2O = 0.01774 H = 7.96 pCt.

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{22}O$
C	85.77	85.71 pCt.
H	7.96	7.93 -

Isobutylanthracen,



Der das Isobutylhydroanthranol enthaltende alkoholische Auszug lieferte nach dem Kochen mit etwas Salzsäure beim Erkalten lange Nadeln, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol analysenrein waren. Die Substanz besitzt grosse Aehnlichkeit mit dem Amylanthracen, zeigt wie dieses prächtige Fluorescenz und eine fast noch bedeutendere Krystallisationsfähigkeit. Der Schmelzpunkt liegt bei 57°. Picrinsäure bildet in alkoholischer Lösung eine braunrothe Doppelverbindung. Die Analyse gab folgende Zahlen:

0.1768g Substanz lieferten 0.599 CO_2 = 0,1634 C = 92.42 pCt. und 0.1257 H_2O = 0.0139 H = 7.87 pCt.

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{20}$
C	92.42	92.30 pCt.
H	7.87	7.7 -
	100.29	100.00.

Amyl- und Aethylanthracen aus Amyl- und Aethyloxanthranol.

Wie oben bemerkt, wurden die Versuche, die Bildung des Amylanthracens aufzuklären, gleichzeitig nach zwei Richtungen hin unternommen. Obwohl sich bald ergab, dass unter den ersten Versuchsbedingungen eine Reduction fertig gebildeten Amyloxanthranols zu Amylanthracen nicht wohl stattgefunden haben konnte, wurde doch auch dieses Ziel nicht aus dem Auge gelassen und das schliesslich erlangte Resultat ergänzte und stützte in willkommener Weise das auf dem anderen Wege Erreichte.

Die Reduction der Alkyloxanthranole zu Alkylanthrahydrüren mittelst Jodwasserstoffsäure und Phosphor war bereits von Liebermann ausgeführt worden. Da hierbei auch die Alkylanthracene wenigstens als Durchgangsprodukte gebildet werden müssen, so handelte es sich wesentlich darum, ein weniger energisches Reductionsmittel ausfindig zu machen, welches bei der Anthracen- bezw. der Hydroanthranolstufe stehen blieb. Ein solches schien sich in dem von v. Perger angewendeten Reductionsgemisch zu bieten. Durch Kochen

mit Zinkstaub und Ammoniak konnte das Amyloxanthranol möglicherweise ebenso in Amylhydroanthranol übergeführt werden, wie das Anthrachinon in Hydroanthranol. Gelang diese Ueberführung, so bot sich damit gleichzeitig ein Weg zur Darstellung auch der niederen Homologen der Alkylanthracene, deren Gewinnung nach dem ersteren Verfahren wegen des niedrigen Siedepunktes der betreffenden Alkylhalogenverbindungen vermuthlich Schwierigkeiten bieten dürfte.

Zu diesem Zwecke wurden 5 g Amyloxanthranol mit 10 g Zinkstaub, 40 ccm Ammoniak und 25 ccm Wasser drei Stunden im siedenden Wasserbade erhitzt, indem von Zeit zu Zeit kleine Mengen Ammoniak hinzugefügt wurden. Danach wurde die wässrige Flüssigkeit abgegossen und die zähe, klebrige, zinkstaubhaltige Masse auf Ziegelstein getrocknet.

Der alkoholische Auszug dieses Produktes verhielt sich wie der oben beschriebene des Amylhydroanthranols. Wasser fällte ihn ölig, Picrinsäure blieb in der Kälte ohne Einwirkung. Wurde die Lösung mit etwas Salzsäure erwärmt und das durch Wasser ausgefällte Oel mit alkoholischer Picrinsäurelösung aufgekocht, so krystallisirte beim Erkalten die Picrinsäureverbindung des Amylanthracens heraus, von welcher man weitere Mengen beim Eindampfen der Mutterlauge erhielt. Durch Zersetzung der Picrinsäureverbindung mit wässrigem Ammoniak in der Kälte und Umkrystallisiren des noch etwas Picrinsäure enthaltenden Produktes aus Alkohol wurde Amylanthracen mit allen oben angegebenen Eigenschaften erhalten.

Die Verbrennung von

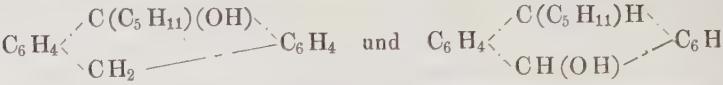
0.127 g Substanz lieferte 0.4282 CO_2 = 0.1168 C = 91.96 pCt.
und 0.0944 H_2O = 0.01049 H = 8.26 pCt.

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{20}$
C	91.96	91.94 pCt.
H	8.26	8.06 -
	100.22	100.00.

Die in Arbeit genommene Menge war zu gering, um das schwierig krystallisirt und rein zu erhaltende Amylhydroanthranol selbst darstellen zu können, zumal dasselbe offenbar nicht das einzige in der Lösung befindliche Produkt war, die — nach der relativ geringen Menge des gewonnenen Amylanthracens zu schliessen — noch unzersetztes Amyloxanthranol enthalten musste. Bei dem folgenden Versuch mit Aethyloxanthranol wurde auch die Bildung nicht unbeträchtlicher Mengen von Anthrachinon nachgewiesen. Das beschriebene Verhalten des hier besprochenen alkoholischen Auszuges macht es jedenfalls wahrscheinlich, dass Amylhydroanthranol darin enthalten ist.

Allerdings kann man sich nicht verhehlen, dass zwei Verbindungen

denkbar sind, welche unter Austritt von 1 Molekül Wasser Amylanthracen zu liefern im Stande wären, nämlich:

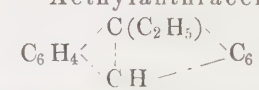


Beide Verbindungen wären Homologe des Hydroanthranols; die zweite könnte man, wie v. Perger das Hydroanthranol, als secundären, die erstere als tertiären Alkohol betrachten.

Die zuerst beschriebene Bildung des auch in reinem Zustande dargestellten Amylhydroanthranols macht die zweite der obigen Formeln wahrscheinlich, sofern man eine einfache Wasserstoffanlagerung an das in Alkali lösliche Amylanthranol annimmt, welches seiner Entstehung offenbar vorangeht. So formulirt auch Baeyer die Mittelgruppe seines Phenylanthranols, das sich in Alkali löst und eine beständige Acetylverbindung liefert: $\begin{matrix} C(C_6H_5) \\ | \\ C(OH) \end{matrix}$ und dementsprechend bei dem Chlorid des Hydrophtalidins: $\begin{matrix} CH(C_6H_4Cl) \\ CH(OH) \end{matrix}$. Es ist deshalb auch oben die zweite Formel für das Amylhydroanthranol gebraucht worden.

Bei der Bildung des Amylhydroanthranols aus Amyloxanthranol könnte man jedoch annehmen, dass nach der ersteren der beiden obigen Formeln die Reduction sich nur auf die CO-gruppe beschränke, während die andere ganz unverändert bleibt, oder auch vermuthen, dass zunächst zwei Wasserstoffatome an die noch intacte Ketongruppe herantreten und das so eventuell gebildete, der obigen Gruppe IV angehörige Zwischenprodukt durch weitere Reduction ebenfalls in eine der zweiten der obigen Formel entsprechende Verbindung übergeht. Wahrscheinlicher ist es jedoch, dass, wie die Bayer'schen Phtalideïne durch Reduction in die Phtalidine übergehen, auch hier zunächst das in Alkali lösliche Amylanthranol entsteht, welches durch Wasserstoffaddition ebenfalls ein der zweiten Formel entsprechendes Amylhydroanthranol liefert. Die endgiltige Entscheidung dieser Detailfragen muss allerdings noch weiteren eingehenderen Versuchen überlassen bleiben.

Aethylanthracen,



Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 5 g Aethyloxanthranol, 10 g Zinkstaub, 40 ccm Ammoniak und 25 ccm Wasser unter mehrmaligem Zusatz von etwas Ammoniak im siedenden Wasserbade 5 Stunden lang erhitzt. Die alkoholische Lösung des Reactionsproduktes gab nach dem Aufkochen mit etwas Salzsäure beim Erkalten

Blättchen, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol in grossen glänzenden, zu Gruppen vereinigten Blättern erhalten wurden, welche bei 60—61° schmolzen und die Zusammensetzung des Aethylanthracens zeigten. Die Mutterlauge lieferte, auf die bereits angegebene Weise behandelt, noch erhebliche Mengen einer bei 120° schmelzenden, in schön rothen Nadeln krystallisirenden Picrinsäureverbindung, aus der weitere Mengen des Kohlenwasserstoffs erhalten wurden. Die Gesammtausbeute an letzterem überstieg jedoch nicht 1 g.

Das Aethylanthracen unterscheidet sich vom Isobutylanthracen durch seine viel bedeutendere Löslichkeit in Alkohol. Es ist isomer mit dem von Goldschmiedt und Hepp [1]) dargestellten Dimethyltolan und dem von Fittig [2]) beim Erhitzen von α-Isatropasäure erhaltenen Atronol.

Die Verbrennung von 0.2208 g Substanz ergab 0.7515 CO_2 = 0.20495 C = 92.82 pCt. und 0.1361 H_2O = 0.01512 H = 6.84 pCt.

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{14}$
C	92.82	93.20 pCt.
H	6.84	6.80 -
	99.66	100.00.

Anthracen aus Anthrachinon.

Im Anschluss an Obiges sei hier noch eines Versuches gedacht, der einen weiteren Beweis dafür liefert, wie unter nur wenig abgeänderten Versuchsbedingungen die Reduction des Anthrachinons einen anderen Verlauf nimmt.

Es wurde bereits erwähnt, dass bei der Darstellung der Alkylanthracene, oder vielmehr der Alkylhydroanthranole, immer auch erhebliche Mengen Anthracen auftreten. Durch das unten beschriebene modificirte Reductionsverfahren vermag man das Anthrachinon nahezu vollständig in Anthracen überzuführen.

In der Absicht, das Methylanthracen darzustellen, um es mit dem bereits bekannten Isomeren zu vergleichen und zu sehen, ob es ähnliche Abweichungen von den Homologen zeige, wie das Methyloxanthranol, wurden 30 g Anthrachinon mit 45 g Aetzkali, 300 g Wasser und 60 g Zinkstaub 4 Stunden in einem Kolben am aufsteigenden Kühler gekocht; nach dieser Zeit wurde methylschwefelsaures Kali (50 g) und — um durch Erhöhung des Siedepunktes die ohne diese nicht eintretende Umsetzung herbeizuführen — Glycerin (300 g) zugefügt und das Kochen noch mehrere Stunden fortgesetzt. Der zinkstaubhaltige Niederschlag gab an Alkohol in der Kälte äusserst wenig

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. VI, 1505.
[2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 206, 34; Ber. d. deutsch. chem. Ges. XIV, 522.

ab; auch der heisse alkoholische Auszug lieferte, gleichgiltig ob vorher mit Salzsäure gekocht oder nicht, nur grünliche Blättchen, die über 200° schmolzen. Siedendes Benzol nahm aus dem trocknen Produkt reichliche Mengen auf, die beim Erkalten in glänzenden Blättchen auskrystallisirten, welche alle Eigenschaften reinen Anthracens zeigten (Schmelzpunkt 210—211° uncorrigirt).

Die anfängliche Vermuthung, dass das Anthracen der Abspaltung von Methylalkohol aus einem Methylhydroanthranol seine Entstehung verdanke, erwies sich als irrig, da die Anwendung von äthylschwefelsaurem Kali unter gleichen Bedingungen ebenfalls nur Anthracen lieferte, eine so vollständige Abspaltung von Aethylalkohol aus Aethylhydroanthranol aber nach obiger Synthese des Aethylanthracens nicht wahrscheinlich war. Es konnte somit nur die Anwesenheit des Glycerins diese reichliche Anthracenbildung bewirkt haben, und in der That gab ein ohne ätherschwefelsaures Salz, nur mit Glycerin unter denselben Bedingungen ausgeführter Versuch dasselbe Resultat wie die beiden ersten.

Auf die reducirende Wirkung einer alkalischen Glycerinlösung hat u. A. bereits Prudhomme [1]) hingewiesen. Derselbe beobachtete, dass eine solche Lösung Indigo beim Erwärmen reducirt und führt diese Wirkung auf die bei der Ueberführung des Glycerins in Essig- und Ameisensäure durch Erhitzen mit Kali stattfindende Wasserstoffentwicklung zurück. Auch die Reduction des Indigo mit Zinkstaub und Alkali oder mit Glucose wurde durch die Anwesenheit von Glycerin beschleunigt. Worauf die Wirkung des Glycerins in dem vorliegenden Falle beruht, bleibt noch durch weitere Versuche zu ermitteln.

Aus 20 g Anthrachinon wurden auf diese Weise 14 g Anthracen erhalten. Da gegen 2 g Anthrachinon durch Schütteln der rothen Lösung mit Luft wiedergewonnen wurden, 17 g Anthracen im Ganzen zu erwarten sind, so scheint die Umwandlung nahezu quantitativ zu verlaufen. Die Extraction des Anthracens aus dem trocknen zinkstaubhaltigen Niederschlage geschah mittelst siedenden Benzols im Drechsel'schen Extractionsapparat.

[1]) Bull. d. l. soc. ind. d. Mulhouse 1877, 585; Wagn. Jahresber. 1878, 1130.

Es ist mir schliesslich eine angenehme Pflicht, Hrn. Professor Dr. C. Liebermann auch an dieser Stelle für die freundliche Unterstützung, die er meinen Arbeiten in seinem Laboratorium hat zu Theil werden lassen, meinen besten Dank auszusprechen.